

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001836998

WPI Acc No: 1977-57996Y/197733

Highly pressure-resistant dental material prepn. - by polymerising mixt.  
of finely divided inorganic filler, polymerisable liq. organic binder and  
initiator

Patent Assignee: MINNESOTA MINING CO (MINN )

Number of Countries: 007 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2705220	A	19770811				197733 B
SE 7700202	A	19770905				197738
JP 52098391	A	19770818				197739
FR 2340085	A	19771007				197747
GB 1544776	A	19790425				197917
CA 1103388	A	19810616				198129
CH 630524	A	19820630				198228
DE 2705220	C	19880609				198823
JP 88047682	B	19880926				198842
SE 458906	B	19890522				198923

Priority Applications (No Type Date): US 76656522 A 19760209

Abstract (Basic): DE 2705220 A

Dental material for tooth preservation and cavity repair is obtd.  
by polymerising a mixt. of (A) a finely divided filler, (B) a  
polymerisable liq. organic binder and (C) a polymerisation initiator.  
The filler contains 70-95%, pref. 75-85%, of particles 0.7-25  $\mu$ , pref.  
0.7-20  $\mu$  in size, and 30-50%, pref. 25-15%, of particles 0.2-0.7  $\mu$  in  
size.

The filler material has excellent pressure-resistance and the  
desired transparency. Because of the wide particle size range resulting  
in a dental material of ave. particle size, a high amt. of filler can  
be used, e.g. 75-95%.

Derwent Class: A96; D21

International Patent Class (Additional): A61K-005/06; A61K-006/08;  
C08F-002/44; C08F-220/32; C08K-003/00; C08K-007/00

51

Int. Cl. 2:

**C 08 F 220/32**

A 61 K 5/06

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 27 05 220 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 27 05 220**

21

Aktenzeichen:

P 27 05 220.6

22

Anmeldetag:

8. 2. 77

43

Offenlegungstag:

11. 8. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

9. 2. 76 USA 656522

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Dentalwerkstoffen für die Zahnerhaltung

71

Anmelder:

Minnesota Mining and Manufacturing Co., Saint Paul, Minn. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder:

Mlinar, Jerry Walter; Anderson, Harvey Lawrence; Saint Paul, Minn. (V.St.A.)

**DT 27 05 220 A 1**

DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS  
PATENTANWALT

2705220

8 MÜNCHEN 86,  
SIEBERTSTRASSE 4  
P.O. BOX 88 07 87  
PHONE: (0 89) 47 40 75  
CABLE ADDRESS: BENZOLPATENT MÜNCHEN  
TELEX 5-29453 VOPAT D

1

5 u.Z.: M 041 (Vo/Ra/ko)

Case: 912 682

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

Saint Paul, Minnesota, V.St.A.

10

---

" Verfahren zur Herstellung von Dentalwerkstoffen für die  
Zahnerhaltung "

---

15

Priorität: 9. Februar 1976, V.St.A., Nr. 656 522

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Dentalwerkstoffen für die  
Zahnerhaltung durch Polymerisation eines Gemisches aus einem  
feinkörnigen Füllstoff, einem polymerisierbaren flüssigen or-  
ganischen Bindemittel und einem Polymerisationsinitiator,  
dadurch gekennzeichnet, daß man einen  
Füllstoff verwendet, der 70 bis 95 Gewichtsprozent Teilchen mit  
einer Korngröße von 0,7 bis 25 Mikron und 5 bis 30 Gewichts-  
prozent Teilchen mit einer Korngröße von 0,2 bis 0,7 Mikron  
enthält.

709832/0924

ORIGINAL INSPECTED

1 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
einen Füllstoff verwendet, der 75 bis 85 Gewichtsprozent Teil-  
chen mit einer Korngröße von 0,7 bis 20 Mikron und 15 bis 25 Ge-  
wichtsprozent Teilchen mit einer Korngröße von 0,2 bis 0,7 Mi-  
5 kron enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Füllstoff  $\alpha$ -Quarz verwendet.

10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
den Füllstoff in einer Menge von etwa 75 bis 90 Gewichtsprozent,  
bezogen auf die Gesamtmasse des Dentalwerkstoffes, einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
15 als Bindemittel das Glycidylmethacrylat-Derivat von Bisphenol A  
verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
ein Bindemittel verwendet, das zusätzlich ein reaktionsfähiges  
20 Verdünnungsmittel enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
einen Füllstoff einsetzt, der unter Verwendung eines Mahlmittels  
mit der gleichen chemischen Zusammensetzung hergestellt worden  
25 ist.

8. Polymerisierbare Massen zur Verwendung als Dentalwerk-  
stoff für die Zahnerhaltung aus einem feinkörnigen Füllstoff

1 und einem polymerisierbaren flüssigen organischen Bindemittel,  
dadurch gekennzeichnet, daß 70 bis 95 Gewichtsprozent des Füll-  
stoffes eine Korngröße von 0,7 bis 25 Mikron und 5 bis 30 Ge-  
wichtsprozent eine Korngröße von 0,2 bis 0,7 Mikron besitzen.

5

10

15

20

25

1

5 u.Z.: M 041

Case: 912 682

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

Saint Paul, Minnesota, V.St.A.

10

---

" Verfahren zur Herstellung von Dentalwerkstoffen für die  
Zahnerhaltung "

---

15

Dentalwerkstoffe für die Zahnerhaltung aus einem polymerisierbaren flüssigen organischen Bindemittel und einem feinkörnigen anorganischen festen/Füllstoff sind bekannt. Beispielsweise ist in der US-PS 3 066 112 ein Dentalwerkstoff beschrieben, der aus 17 bis 34 Gewichtsprozent eines wärmehärtbaren Harzes, wie dem Glycidylmethacrylat-Derivat von Bisphenol A, im allgemeinen als BisGMA bezeichnet, und 66 bis 33 Gewichtsprozent eines Füllstoffes, wie klares, farbloses, geschmolzenes Siliciumdioxid mit einer Korngröße von höchstens 44 Mikron, besteht und als Füllmaterial zur Zahnerhaltung geeignet ist. Diese Dentalwerkstoffe besitzen eine Druckfestigkeit bis 1 617 kg/cm<sup>2</sup>.

Solche Dentalwerkstoffe sollen sowohl die Funktion als auch das Aussehen des beschädigten Zahnes wieder herstellen. Infolge-

709832/0924

1 dessen muß ein geeigneter Werkstoff einer Anzahl von praktischen  
Anforderungen genügen. Das verwendete organische polymerisier-  
bare Bindemittel muß unter den im Mund herrschenden Bedingun-  
gen rasch und vollständig polymerisieren. Der Dentalwerkstoff  
5 muß bei der Polymerisation eine geringe Schrumpfung aufweisen  
und eine niedrige Wasserabsorption, niedrige Löslichkeit in der  
Mundflüssigkeit, geringe Toxizität und ausreichende Festigkeits-  
eigenschaften besitzen. Da diese Anforderungen durch das Kunst-  
harz allein nicht erfüllt werden können, sind derartige Dental-  
10 werkstoffe im allgemeinen Gemische, d. h. sie enthalten zur  
Verstärkung Füllstoffe.

Durch den Zusatz von Füllstoffen zu dem flüssigen organischen  
Bindemittel werden Dentalwerkstoffe erhalten, die sich hin-  
15 sichtlich Dimensionsstabilität, Beständigkeit gegen Abnutzung,  
Farbe, Transparenz und Festigkeit mit der natürlichen Zahnkrone  
vergleichen lassen. Derartige Dentalwerkstoffe behalten ihre  
Form und stützen die Reste des natürlichen Zahns während des  
Kauens. Die Transparenz eines polymerisierten Dentalwerkstoff-  
20 fes muß mit der Transparenz der natürlichen Zähne vergleichbar  
sein. Diese Anforderung ist entscheidend für den ästhetischen  
Eindruck eines Dentalwerkstoffes, besonders bei seiner Verwen-  
dung im vorderen Teil des Mundes, wo derartige Werkstoffe vor-  
stark  
wiegend benutzt werden. Ein zu/transparenter polymerisierter  
25 Dentalwerkstoff erscheint als glasiger, fensterartiger Be-  
reich im Zahn, während auf der anderen Seite ein Dentalwerk-  
stoff, der ungenügende Transparenz aufweist oder zu trüb ist,  
als ein trüber, weißer Fleck auf dem Zahn erscheint. Infolge-

1 dessen sind Dentalwerkstoffe, die diese Grundanforderungen  
nicht erfüllen , nicht annehmbar, da sie nicht in der Lage  
sind, das natürliche Aussehen des Zahnes wiederherzustellen  
oder vorzutäuschen.

5

Die physikalischen und optischen Eigenschaften des in der US-  
PS 3 066 112 beschriebenen organischen Bindemittels ermögli-  
chen die Herstellung eines Dentalwerkstoffes mit geeigneter  
Transparenz für die Verwendung bei der Zahnerhaltung. Der Bre-  
10 chungsindex des verwendeten Füllstoffes muß dem Brechungsindex  
des polymerisierten Bindemittels entsprechen, damit die Trans-  
parenz des Dentalwerkstoffes derjenigen der natürlichen Zähne  
gleichet. Die Eigenschaft der Transparenz wird nach der American  
Dental Association Specification Nr. 9 für Dental-Silicat-  
15 zement untersucht und soll nach dieser Prüfung eine Opacität  
von etwa 35 % erreichen (Co.70).

Die meisten technisch hergestellten Dentalwerkstoffe für die  
Zahnerhaltung bestehen also aus dem in der US-PS 3 066 112 be-  
20 schriebenen organischen Bindemittel und enthalten außerdem im  
allgemeinen Quarzteilchen als Füllstoff. Sowohl das organische  
Bindemittel als auch die als Füllstoff verwendeten Quarzteil-  
chen besitzen einen Brechungsindex von etwa 1,50 bis 1,55. Das  
beste Aussehen erreichen die Dentalwerkstoffe angeblich, wenn  
25 ein geringer Unterschied zwischen<sup>den</sup> Brechungsindizes des Binde-  
mittels und des Füllstoffes besteht, d. h. ein Unterschied von  
etwa 0,005, jedoch vorzugsweise nicht größer als 0,025.



- 1 In neuerer Zeit besteht ein Bedarf nach Dentalwerkstoffen zur  
Zahnerhaltung mit stark verbesserter Druckfestigkeit. Die  
Druckfestigkeit kann im allgemeinen dadurch erhöht werden, daß  
die Menge an Füllstoff vergrößert wird. Um die Verwendung  
5 einer großen Menge an Füllstoffen zu ermöglichen, müssen diese  
jedoch in besonders feinkörniger Form vorliegen.

- Die Verwendung feinkörniger Füllstoffe in Dentalwerkstoffen  
zur Zahnerhaltung ist beispielsweise in den US-PSen 3 709 866,  
10 3 452 437, 3 629 187, 3 539 533 und 3 751 399 beschrieben. In  
der US-PS 3 792 531 ist ein Dentalwerkstoff beschrieben, der  
einen feinkörnigen Füllstoff mit einer Korngröße von 0,7  
bis 30 Mikron enthält, wobei darauf geachtet werden soll, daß  
Teilchen mit einem geringeren Durchmesser als 0,7 Mikron nicht  
15 in nennenswerter Menge enthalten sind. Solche Teilchen sollen  
nämlich die Transparenz des Dentalwerkstoffes ungünstig be-  
einflussen. Aus der DT-OS 2 403 211 ist ein Dentalwerkstoff  
bekannt, dessen Füllstoff ausschließlich aus Teilchen mit  
einem geringeren Durchmesser als 0,7 Mikron besteht, vorzugs-  
20 weise ist der Durchmesser sogar noch viel kleiner. In der DT-  
OS 2 405 578 ist ein Dentalwerkstoff beschrieben, dessen Füll-  
stoff eine Korngröße von höchstens 0,07 Mikron besitzt.  
Zusätzlich können feine Glasteilchen mit einer Korngröße  
von höchstens 5 Mikron vorhanden sein, jedoch nur in einer  
25 Menge von höchstens 25 Gewichtsprozent der Gesamtmasse des  
Füllstoffes.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur  
L Herstellung von Dentalwerkstoffen zur Zahnerhaltung mit her- J

709832/0924

- 1 vorragender Druckfestigkeit und guter Transparenz zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch den überraschenden Befund gelöst, daß im Gegensatz zur bisherigen Ansicht die Druckfestigkeit von  
5 Dentalwerkstoffen ohne Verlust der erwünschten Transparenz dadurch wesentlich erhöht werden kann, daß ein feinkörniger Füllstoff mit einer solchen Korngrößenverteilung eingesetzt wird, daß ein erheblicher Teil des Füllstoffes eine Korngröße von 0,2 bis 0,7 Mikron aufweist, während der Rest eine  
10 Korngröße von 0,7 bis 25 Mikron besitzt.

Die Erfindung betrifft somit den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

- 15 Die erfindungsgemäß hergestellten Dentalwerkstoffe zur Zahnerhaltung weisen im Vergleich zu Werkstoffen, die Füllstoffe mit anderer Korngrößenverteilung enthalten, eine hervorragende Druckfestigkeit und die wünschenswerte Transparenz auf.
- 20 Da die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Dentalwerkstoffe auf der Korngrößenverteilung des verwendeten Füllstoffes beruhen, ist die Art des eingesetzten flüssigen organischen polymerisierbaren Bindemittels nicht kritisch. Es ist eine Anzahl von geeigneten polymerisierbaren Bindemitteln  
25 bekannt. Beispielsweise eignen sich die in der US-PS 3 066 112 beschriebenen Bindemittel mit der Bezeichnung BisGMA. Sie werden bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren ver-

1. wendet. Die polymerisierbaren Bindemittel enthalten vorzugsweise eine bestimmte Menge eines reaktionsfähigen Verdünnungsmittels, wie Triäthylenglykoldimethacrylat oder Tetraäthylenglykoldimethacrylat, zur Verminderung ihrer Viskosität. Diese Verdünnungsmittel werden zur Kontrolle der Viskosität im allgemeinen in einer Menge von etwa 25 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge des polymerisierbaren Bindemittels, eingesetzt. Flüssige polymerisierbare Bindemittel sind auch in der US-PS 3 539 533 beschrieben. Ebenfalls geeignet sind die photopolymerisierbaren Bindemittel, die aus der US-PS 3 709 866 bekannt sind.

- Der erfindungsgemäß verwendete feinkörnige Füllstoff weist eine solche Korngrößenverteilung auf, daß 70 bis 95 Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,7 bis 25 Mikron und 5 bis 30 Gewichtsprozent einen Durchmesser im Bereich von 0,2 bis 0,7 Mikron besitzen. Teilchen mit einem größeren Durchmesser als 25 Mikron sind nicht erwünscht, da ihre über Spuren hinausgehende Anwesenheit zu einer unerwünschten großen Rauheit der Oberfläche des Dentalwerkstoffes führt. Außerdem vermindern sie die Druckfestigkeit des Werkstoffes. Teilchen mit einem geringeren Durchmesser als 0,2 Mikron können als übliches Verdickungsmittel im erfindungsgemäßen Dentalwerkstoff verwendet werden, jedoch nicht in größerer Menge als etwa 5 Gewichtsprozent <sup>des Füllstoffs.</sup> Teilchen mit derart geringem Durchmesser erhöhen nämlich die Viskosität des Bindemittels vor der Aushärtung beträchtlich und haben eine Abnahme der Gesamtmenge des vorhandenen Füllstoffes zur Folge, was nach dem

- 1 Aushärten des Bindemittels zu verminderter Druckfestigkeit führt.

Die mittlere Korngröße der erfindungsgemäß verwendeten Füllstoffe liegt im Bereich von 1 bis 5 Mikron und ist damit  
5 kleiner als die in den technisch hergestellten Dentalwerkstoffen. Die Verwendung großer Mengen ultrafeiner Teilchen, beispielsweise Siliciumdioxid/in Verbindung mit relativ großen Teilchen mit Durchmessern von 1 bis 30 Mikron, in Dentalwerkstoffen zur Zahnerhaltung ist zwar bereits bekannt. Eine neu-  
10 nenswerte Menge solcher ultrafeiner Teilchen erhöht jedoch die Viskosität des flüssigen polymerisierbaren Bindemittels beträchtlich. Infolgedessen kann einem solchen Dentalwerkstoff keine sehr große Menge an Füllstoffen zugesetzt werden. Dadurch erreichen solche Dentalwerkstoffe keine hohe Druckfestigkeit.

- 15 Überraschenderweise wurde jedoch festgestellt, daß bei der erfindungsgemäß verwendeten breiten Korngrößenverteilung und der daraus resultierenden geringen mittleren Korngröße, dem Dentalwerkstoff eine große Menge Füllstoff zugesetzt werden  
20 kann. Infolgedessen wird mit den erfindungsgemäß hergestellten Dentalwerkstoffen eine hohe Druckfestigkeit erreicht. Der Füllstoffanteil kann in den erfindungsgemäß hergestellten Dentalwerkstoffen 75 bis 90 Gewichtsprozent betragen. Dies ist überraschend angesichts der Erwartung, daß besonders feine Teilchen das flüssige polymerisierbare Bindemittel stark verdicken sollten und dadurch  
25 die Menge an Füllstoffen, die dem Dentalwerkstoff zugesetzt werden kann, begrenzt würde. Außerdem ist es überraschend, daß die erfindungsgemäß hergestellten Dentalwerkstoffe die gewünschte Transpa-

1 renz aufweisen, da erwartet werden mußte, daß die Anwesenheit  
eines beträchtlichen Anteils von Füllstoffteilchen mit einem  
der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (etwa 0,7 Mikron) ent-  
sprechenden Durchmesser eine beträchtliche Opazität verursachen  
5 würde.

Als feinkörnige Füllstoffe zur Verwendung in den erfindungsge-  
mäß hergestellten Dentalwerkstoffen eignen sich die üblicher-  
weise dafür verwendeten Stoffe, die vorzugsweise eine Mohr'sche  
10 Härte von etwa 3 bis 8, besonders bevorzugt von 5 bis 7, besit-  
zen. Spezielle Beispiele für verwendbare Füllstoffe sind kri-  
stalliner Quarz (sogenannter  $\alpha$ -Quarz), geschmolzenes Silicium-  
dioxid, gemahlenes Glas, synthetische Siliciumdioxide und Alu-  
miniumoxid. Für die erfindungsgemäß herzustellenden Dentalwerk-  
15 stoffe wird vorzugsweise  $\alpha$ -Quarz verwendet.

Ein Dentalwerkstoff mit geeigneter Transparenz, d. h. 0,2 bis  
0,5 Einheiten der optischen Dichte, gemessen mit einem Trans-  
missions-Densitometer, muß bekanntlich einen Brechungsindex  
20 der Füllstoffteilchen besitzen, der mit dem Brechungsindex des  
gehärteten Bindemittels nahezu übereinstimmt.

Das übliche Verfahren zur Herstellung feinkörniger Füllstoffe  
ist das Mahlen von verhältnismäßig großen Teilchen in einer  
25 Mühle, bis die erwünschte Korngröße erreicht ist. Es wurde  
jedoch festgestellt, daß bei der Verwendung der üblichen Mahl-  
vorrichtungen dieses Verfahren zur Herstellung von kleinen  
Teilchen, beispielsweise aus Quarz, nicht voll befriedigt. Die

- 1 herkömmlichen Mühlen bestehen aus keramischem Material  
und einem hohen Gehalt, beispielsweise 70 bis 80 %,  
an Aluminiumoxid. Auch die in den Mühlen verwendeten herkömm-  
lichen Mahlmittel, wie Porzellankugeln und Korund, besitzen  
5 einen hohen Aluminiumoxidgehalt. Die ebenfalls allgemein als  
Mahlmittel verwendeten Flintsteine bestehen aus Siliciumdioxid  
und enthalten immer Spuren von Verunreinigungen. Infolgedessen  
werden die herzustellenden feinen Teilchen während des Mahlens  
nach dem herkömmlichen Verfahren unvermeidlich mit Aluminium-  
10 oxid oder mit anderen Stoffen mit einem relativ hohen Brechungs-  
index verunreinigt.

- Eine solche Verunreinigung verändert den Brechungsindex von  
Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 1 Mikron oder größer  
15 nicht wesentlich. Der Brechungsindex der Teilchen mit einem  
Durchmesser von etwa 0,7 Mikron wird dagegen sehr stark beein-  
flußt. Aus diesem Grunde eignen sich kleine Teilchen, die in  
einer herkömmlichen Kugelmühle hergestellt wurden, sehr schlecht  
für die Verwendung in Dentalwerkstoffen, da ihr Brechungsindex  
20 von dem der größeren Teilchen, d. h. Teilchen mit einem größe-  
ren Durchmesser als etwa 1 Mikron, aus dem gleichen Material  
abweicht.

- Um diesen, mit den herkömmlichen Kugelmühlen verbundenen  
25 Nachteil zu vermeiden, werden gemäß der vorliegenden Erfin-  
dung sehr kleine Füllstoffteilchen, beispielsweise aus Quarz,  
nach einem verbesserten Verfahren hergestellt, wobei ihr Bre-  
chungsindex nicht in unerwünschter Weise verändert wird. Dieses

- 1 verbesserte Verfahren kann als autogenes Mahlen bezeichnet  
werden, d. h. das Mahlmittel besitzt die gleiche chemische Zu-  
sammensetzung wie das in feine Teilchen zu mahlende Material.  
Außerdem ist das Innere der Mühle mit einer harten und bestän-  
5 digen organischen Beschichtung, beispielsweise aus Polyurethan,  
ausgekleidet, die vorzugsweise frei von Pigmenten und anderen  
anorganischen Verunreinigungen ist. Das Mahlen wird in trocke-  
nem Zustand durchgeführt, da das nasse Mahlen zu einer engeren  
Korngrößenverteilung führt, als sie für die erfindungsgemäß her-  
gestellten  
10 / Dentalwerkstoffe benötigt wird. Nach dem Mahlen werden  
die Teilchen auf eine hohe Temperatur erhitzt, um alle mögli-  
chen organischen Verunreinigungen zu entfernen.

- Zur Herstellung von Quarzteilchen mit der gewünschten Teil-  
15 chengrößenverteilung werden beispielsweise Quarzkristalle mit  
einem Durchmesser von etwa 0,5 bis 5 cm als Mahlmittel und ge-  
brochene Quarzfritte als Beschickung verwendet. Mahlmittel und  
Beschickung werden in die Mühle gegeben, vorzugsweise in eine  
Vibrationsmühle mit einer Innenauskleidung wie vorstehend be-  
20 schrieben, und in trockenem Zustand einige Stunden gemahlen.  
Danach wird der feinkörnige Quarz entnommen und auf eine hohe  
Temperatur, beispielsweise 900°C, erhitzt.

- Die erfindungsgemäß verwendeten feinteiligen Füllstoffe wer-  
25 den vorzugsweise mit einem Haftstoff bzw. Zwischenbindemittel  
behandelt, um die Haftung zwischen dem Füllstoff und dem orga-  
nischen Bindemittel zu verbessern und die Feuchtigkeitsaufnahme  
der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Bindemittel zu vermin-  
dern. Eine Anzahl derartiger Haftstoffe ist bekannt. Bevorzugte

1 Haftstoffe sind die olefinisch ungesättigten Organosilane, die  
beispielsweise in den US-PSen 3 066 112 und 3 539 533 beschrie-  
ben sind. In vorliegender Erfindung besonders bevorzugt ver-  
wendete Haftstoffe sind  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan  
5 und Vinyltrimethoxysilan.

In der US-PS 3 862 920 ist ein Verfahren zur Behandlung des  
feinteiligen Füllstoffes mit einem Haftstoff beschrieben, wo-  
bei  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan in einem Gemisch  
10 von Wasser und Aceton verwendet wird. Der feinkörnige Füll-  
stoff wird dabei in der Lösung des Silans suspendiert. Anschlie-  
ßend wird das Wasser und das Aceton bei einer Temperatur von  
100°C abdestilliert und der behandelte Füllstoff danach 2 Stun-  
den auf 125°C erhitzt. Bei einem anderen Verfahren zur Be-  
15 handlung des feinkörnigen Füllstoffs mit einem Haftstoff  
wird das Silan in Toluol beispielsweise zu einer 50prozentigen  
Lösung gelöst. Die erhaltene Lösung wird anschließend mit dem  
feinkörnigen Füllstoff vermischt, und das erhaltene Gemisch wird  
bei 115°C getrocknet.

20

Die erfindungsgemäß hergestellten Dentalwerkstoffe werden nor-  
malerweise zum Gebrauch in Form von zwei Pasten zubereitet. Vor-  
zugsweise wird das polymerisierbare Bindemittel in zwei gleiche  
oder nahezu gleiche Mengen geteilt, der feinkörnige Füllstoff  
25 wird ebenfalls in zwei Mengen geteilt und danach mit den Binde-  
mittelportionen zu zwei Pasten vermischt. Eine der beiden Pasten  
wird mit dem Katalysator für das polymerisierbare Bindemittel  
und die andere mit



Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teile beziehen sich auf das Gewicht, falls nichts anderes angegeben ist.

Roher  $\alpha$ -Quarz wird auf eine Temperatur von 1 000°C erhitzt und dann in Wasser abgeschreckt. Die erhaltene gebrochene Fritte wird sodann bei 150°C getrocknet und danach abgekühlt. Hierauf wird die gebrochene Fritte in eine ausgekleidete Vibrationsmühle mit Quarzstückchen mit 0,5 bis 5 cm Durchmesser als Mahlmittel gebracht. Die innere Oberfläche der Mühle wurde vor der Benutzung mit einem Polyurethan-Hartpolymerisat ausgekleidet.

709832/0924

1

Tabelle I

	Durchmesser, $\mu$	Gew.-% mit kleinerem Durchmesser
5	21	100
	8,8	90
	5,4	75
	2,5	50
	1,7	40
10	0,9	25
	0,7	20
	0,5	15
	0,2	2

15

Hierauf werden die Quarzteilchen zusammen mit 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Quarzteilchen, eines Verdickungsmittels aus kolloidem Siliciumdioxid in einem herkömmlichen Pulvermischer sorgfältig vermischt. Danach wird das Gemisch mit 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Quarzteilchen und des kolloiden Siliciumdioxids, einer 50prozentigen Lösung von  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan in Toluol versetzt und weiter vermischt. Nach sorgfältigem Mischen wird die erhaltene feuchte Masse zu dünnen Schichten gesprüht, bei einer Temperatur von 115°C eine Stunde getrocknet und dann gekühlt.

L

J

1 Ein Dentalwerkstoff in Form von zwei Pasten wird wie folgt hergestellt:

48,8 g Triäthylenglykoldimethacrylat werden mit 2,5 g N,N-Di-(2-hydroxyäthyl)-p-toluidin versetzt und bis zur Lösung ver-  
5 mischt. Dadurch wird ein Bindemittel mit einem Gehalt an einem Aktivierungsmittel erhalten. Die erhaltene Lösung wird hierauf sorgfältig mit 46,5 g des Glycidylmethacrylat-Derivates von Bisphenol A (BisGMA) vermischt. Sodann wird das erhaltene Gemisch mit 525 g des vorstehend hergestellten feinteilli-  
10 gen Füllstoffes langsam unter Rühren versetzt, bis eine gleichförmige Paste erhalten wird.

1,1 g Benzoylperoxid werden in 48,7 g Triäthylenglykoldimethacrylat gelöst. Dadurch wird ein Bindemittel mit einem Gehalt  
15 an einem Katalysator erhalten. Diese Lösung wird hierauf sorgfältig mit 49,3 g BisGMA vermischt. Anschließend wird das erhaltene Gemisch mit einer geringen Menge eines Polymerisationsinhibitors, wie einem substituierten Phenol, versetzt. Sodann wird das erhaltene Gemisch langsam mit 525 g des vorste-  
20 hend hergestellten feinteiligen Füllstoffs unter Rühren versetzt, bis eine gleichförmige Paste erhalten wird.

Gleiche Anteile der beiden Pasten werden etwa 20 Sekunden lang sorgfältig gemischt. Das erhaltene Gemisch härtet in etwa 2  
25 Minuten aus und erreicht eine hohe Druckfestigkeit. Eine Probe des ausgehärteten Dentalwerkstoffes wird bei einer Temperatur von 37°C 24 Stunden in Wasser getaucht und danach auf ihre Druckfestigkeit untersucht. Es wird ein Wert von 3 867 kg/cm<sup>2</sup>

1 gemessen.

## Beispiel 2

Gleiche Volumenteile der zwei gemäß Beispiel 1 hergestellten  
5 Pasten werden sorgfältig vermischt und sofort in eine Ringform  
mit 20 mm Durchmesser gegeben, die sich auf einer 250 Mikron  
dicken Polyesterfolie befindet. Hierauf wird die Ringform mit  
einem Stück dieser Polyesterfolie abgedeckt. Der erhaltene Auf-  
bau wird in eine Presse übergeführt und in höchstens einer Se-  
10 kunde mit einem Druck von mindestens 1 400 kg/cm<sup>2</sup> beaufschlagt,  
der mindestens 5 Minuten aufrechterhalten wird. Anschließend  
wird der Druck aufgehoben und die Testscheibe aus der Form ent-  
nommen. Das Mischen der Pasten, das Überführen des Gemisches  
in die Form sowie die Erzeugung des Drucks von mindestens  
15 1 400 kg/cm<sup>2</sup> darf höchstens 1 Minute beanspruchen.

Die erhaltene Scheibe wird in einem herkömmlichen Transmissions-  
Densitometer auf ihre Transparenz geprüft. Das Densitome-  
ter ist mit einem Filter für das sichtbare Licht versehen und  
20 sowohl für die Nullpunktbestimmung als auch für den Opacitäts-  
bereich von Dentalwerkstoffen geeicht.

hergestellten  
Die Scheibe aus dem erfindungsgemäß / Dentalwerkstoff besitzt  
eine Opazität von 0,25 Einheiten der optischen Dichte, d. h.  
25 sie weist eine für die Verwendung als Dentalwerkstoff zur Zahn-  
erhaltung geeignete Transparenz auf.

# V e r g l e i c h s b e i s p i e l

1 Rother  $\alpha$ -Quarz wird auf 1 000°C erhitzt und danach in Wasser  
abgeschreckt. Die erhaltene gebrochene Fritte wird in eine  
ausgekleidete Vibrationsmühle mit Quarzkristallen als Mahlme-  
5 dium gebracht. Die Mühle wird zusätzlich mit der gleichen Menge  
Wasser wie gebrochener Fritte beschickt. Danach wird die ge-  
brochene Fritte 26,5 Stunden gemahlen. Sodann wird der erhal-  
tene Schlamm aus der Mühle entnommen, im Gebläseofen getrock-  
net, auf 900°C erhitzt und danach durch ein Nylonsieb mit einer  
10 Maschenweite von 44 Mikron geschickt. Der erhaltene pulverisier-  
te Quarz hat die in Tabelle II angegebene Teilchengrößenver-  
teilung.

Tabelle II

15

	<u>Durchmesser, <math>\mu</math></u>	<u>Gew.-% mit kleinerem Durchmesser</u>
	11	100
	7,4	90
	5,2	75
20	3,4	50
	2,8	40
	2,0	25
	1,6	20
	1,1	10
25	0,8	5
	0,7	2

Der gemahlene Quarz wird gemäß Beispiel 1 mit kolloidalem

1 Siliciumdioxid vermischt und mit dem Silan-Haftmittel behandelt.

Die gemäß Beispiel 1 verwendeten polymerisierbaren organischen Bindemittel können nur 317 g des vorstehend hergestellten Füll-  
5 stoffes aufnehmen, während sie 525 g des dort hergestellten Füllstoffes aufnehmen konnten. Die Zugabe von zusätzlichem Füllstoff ergibt ein trockenes Gemisch, das zur Verwendung als Dentalwerkstoff ungeeignet ist.

10 Gemäß American Dental Association Specification Nr. 9 werden Proben zur Bestimmung der Druckfestigkeit hergestellt. Diese werden 24 Stunden bei einer Temperatur von 37°C gelagert und danach zerbrochen. Es ergibt sich eine Druckfestigkeit von  
3 164 kg/cm<sup>2</sup>. Nach 24 Stunden in destilliertem Wasser bei einer  
15 Temperatur von 37°C weist dieser polymerisierte Dentalwerkstoff einen Barcol-Härtewert von 80 auf.

Das Vergleichsbeispiel zeigt, daß eine enge Teilchengrößen-  
verteilung des verwendeten Füllstoffes die Menge an Füllstoff,  
20 die dem Dentalwerkstoff zugesetzt werden kann, zwangsläufig begrenzt. Die Folge davon ist eine geringere Druckfestigkeit.

25

709832/0924

ORIGINAL INSPECTED